

## 자립형 1kW<sub>e</sub> 액체 연료 개질기 운전에 관한 연구

\*윤 상호<sup>1)</sup>, 배 규종<sup>2)</sup>, \*\*배 중면<sup>3)</sup>

### Experimental study on self-sustained 1kW<sub>e</sub> liquid fuel reforming operation

\*Sangho Yoon, Gyujong Bae, \*\*Joongmyeon Bae

**Key words** : Hydrogen(수소), Autothermal reforming(자열개질), Kerosene(등유)

**Abstract** : Liquid hydrocarbon fuels, such as gasoline, kerosene, diesel and JP 8, can be good candidates for SOFC (solid oxide fuel cell) system fuel due to their high hydrogen density. Autothermal reforming (ATR) is suitable for liquid hydrocarbon fuel reforming because oxygen can decompose the aromatics in liquid fuel and steam can suppress the carbon deposition during catalytic reaction. The advantage of ATR is that it has a simple system construction due to exothermicity of ATR reaction. We control the exothermicity of reaction, make the reaction possible design a self-sustaining ATR reactor. A self-sustained 1kW-class kerosene autothermal reformer is introduced in this paper. The 1kW-class kerosene reformer was continuously operated for about 140 hours without degradation of reforming performance.

### 1. 서 론

여러 가지 탄화수소 연료들 중 가솔린(gasoline), 등유(kerosene), 디젤(diesel) 등과 같이 상온에서 액체 상태로 존재하는 연료들은 단위 부피당 질량 당 높은 수소 밀도를 지니고 있는 장점이 있다. 하지만 액체 탄화수소 연료들은 연료 성분들 중 반응속도가 느린 방향족 성분이 다수 포함되어 있어, 방향족 성분들을 효과적으로 분해하기 위해서는 반응성이 큰 산소를 이용해야 한다. 따라서 액체 연료 개질법에는 여러 가지 개질법들 중 산소와 수증기가 함께 공급되는 자열개질법이 가장 효과적이라 할 수 있다.

자열개질(autothermal reforming)법은 탄화수소 연료 속에 포함된 수소를 화학적으로 추출해내는 방법 중 하나이다. 자열개질법은 촉매표면에서 연료와 함께 산소 및 물을 동시에 반응시키는 것으로 산소에 의한 부분산화반응(partial oxidation, POX)과 물에 의한 수증기 개질(steam reforming, SR)이 동시에 일어난다. 자열개질 반응은 아래 식. (1)에서와 같이 발열반응으로써 외부 열원 없이, 촉매 화학반응을 통해 생산된 열을 이용해 개질 반응을 지속할 수 있기 때문에 시스템을 간단하게 구성할 수 있는 장점이 있다.<sup>(1)</sup>

ATR :  $C_nH_m + \text{air} + H_2O \Rightarrow H_2 + N_2 + H_2O + \text{carbon oxides} + \text{hydrocarbons}$ ,  $\Delta H < 0$ . - 식. (1)

하지만 액체 탄화수소 연료 개질의 경우 액체 연료 내에 포함되어 있는 방향족 및 불포화 탄화수소 성분들로 인해 개질 가스 내에 일산화탄소는 물론이며, 메탄과 같은 저탄화수소 가스들도 존재한다. 따라서 액체 탄화수소 개질 가스를 연료전지에 이용하기 위해서는 일산화탄소와 메탄도 연료로 사용할 수 있는 고체산화물 연료전지(solid oxide fuel cell, SOFC)가 적절하다.<sup>(2)</sup>

본 연구에서는 액체 연료들 중 등유를 이용하여 SOFC 시스템을 위한 자립형 1 kW<sub>e</sub> 자열개질기(autothermal reformer)를 구성하여 작동하였으며, 그 특성을 살펴보았다.

### 2. 실험

#### 2.1 자립형 1kW<sub>e</sub> 자열개질기 구성

- 1) KAIST 기계공학과  
E-mail : nevertheless@kaist.ac.kr  
Tel : (042)869-3085 Fax : (042)869-8207
- 2) KAIST 기계공학과  
E-mail : kjbae@kaist.ac.kr  
Tel : (042)869-3085 Fax : (042)869-8207
- 3) KAIST 기계공학과  
E-mail : jmbae@kaist.ac.kr  
Tel : (042)869-3085 Fax : (042)869-8207

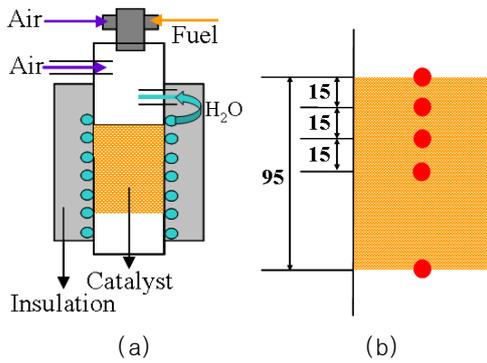


Fig. 1 Schematic of kW<sub>e</sub> kerosene autothermal reformer (a) overall diagram (b) measured temperature points

Figure 1과 같이 실제 1kW<sub>e</sub>급 등유 자립형 자열개질기를 제작하였다. 등유 연료와 다른 반응물들 간의 원활한 혼합을 위해 2유체 노즐(twin-fluid nozzle)을 이용해 연료를 미립화하여 공급하였다. 물은 반응기 외벽과의 열교환을 통해 수증기 상태로 반응기 내부로 공급하였다. 공기는 2유체 노즐을 통해 일부 공급되며, 나머지 공기는 반응기에 직접 공급되었다. 반응물들(공기, 물, 등유) 중 공기는 MFC(mass flow controller)로 유량을 제어하였으며, 등유(SK energy, Korea)와 탈이온수는 RHB 펌프(Fluid Metering Inc.)를 이용하였다. 생성물들은 체습제를 통한 물 제거 후 TCD(thermal conductivity detector)와 FID(flame ionization detector)가 장착된 Agilent 사의 6890 GC(gas chromatograph)를 통해 분석하였다.

반응기 시동을 위해 촉매 층 가스 혼합 층 사이에 열선을 반응기 외벽에 설치하여 국부적으로 열을 공급하였다. 반응기 외벽은 외부와의 단열을 위해 세라믹 울(ceramic wool)을 이용하였으며, 작동 중 반응기 내부의 반응온도를 관찰하기 위해 figure 1에 나타난 것과 같이 촉매층 내부에 여러 개의 열전대(K-type thermocouple)를

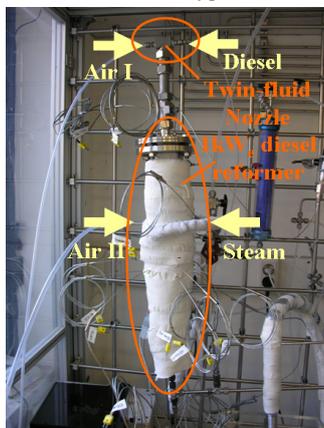


Fig. 2 Self-sustaining 1 kW<sub>e</sub> kerosene autothermal reformer

설치하였다.

촉매는 선행연구에서 좋은 개질 특성을 보인 NECS-1 촉매를 이용하였다. 촉매 양은 250 ml로 정하였으며, 반응 조건인 GHSV(gas hourly space velocity), O<sub>2</sub>/C 및 H<sub>2</sub>O/C 등은 각 그림 아래에 표기해 두었다. 개질 성능 비교를 위해 개질 효율(reforming efficiency)을 식. (2)와 같이 정의하였다.<sup>(1)</sup>

$$\text{개질 효율(reforming efficiency(\%))} = \frac{(LHV \text{ of } H_2 + CO)}{(LHV \text{ of Diesel})} \times 100 - \text{식. (2)}$$

수소, 일산화탄소 및 실험에 사용된 등유의 저위발열량(low heating value, LHV)는 table 1과 같다.

Table 1 Put the title here

	H <sub>2</sub>	CO	Kerosene
LHV (kJ/kg)	12,010	10,900	42,980

### 3. 결과 및 토론

#### 3.1 개질 반응기 시동 절차(startup protocol)

개질 반응기 시동(startup)은 개질기 작동 온도까지 반응기 온도를 상승시키는 동시에 시동시에 발생하는 탄소침적량을 최소화시키는 것이 중요하다. Kang 등은 다양한 시동 방법에 대한 연구를 수행하였으며, 그 결과 완전연소(total combustion)를 통해 개질기를 시동할 시 가장 효과적임을 보였다.<sup>(3)</sup> 이에 본 연구에서도 완전연소를 통해 개질 반응기 시동을 하였다.

설치한 열선을 이용하여 촉매 층과 가스 혼합 층 사이의 온도를 250 °C까지 승온한 후 완전연

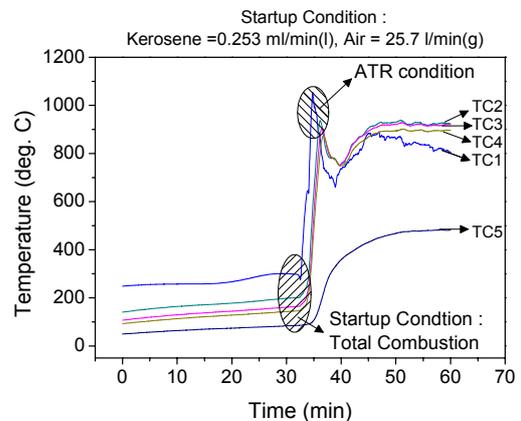


Fig. 3 Temperature of catalyst during startup

소 조건으로 등유와 공기를 공급하였다. 등유는 0.253 ml/min, 공기는 25.71/min을 공급하였다. 시동을 위해 반응물들이 공급되자 figure 3과 같이 반응기 내 온도가 급격히 증가하는 것을 확인할 수 있다. 반응기 내 온도가 400 ~ 500 °C가 되었을 때 자열개질 반응조건으로 연료, 공기 및 물을 공급함으로써 반응기가 정상 상태에 이르게 되었다. 정상상태 시 반응기 내 촉매 상단 온도는 700 ~ 900 °C가 됨을 확인할 수 있으며, 반응기 끝단 온도는 450 °C로 유지되는 것을 확인할 수 있다.

### 3.1 자립형 1kW<sub>e</sub> 등유 자열개질기 정상상태 운전

정상상태에 이른 개질 반응기의 안정적이며, 고효율 운전이 가능한 반응 조건을 선정하기 위해 O<sub>2</sub>/C와 GHSV 변화에 따른 개질 특성을 비교해 보았다.

GHSV를 12,500(/h), H<sub>2</sub>O/C를 2로 고정한 상태에서 O<sub>2</sub>/C를 0.6, 0.65, 0.68로 변화시켜 가며 특성을 살펴보았다. 그 결과 O<sub>2</sub>/C = 0.68인 조건에서 가장 좋은 개질 효율(reforming efficiency)이 나타남을 figure 4를 통해 알 수 있다. O<sub>2</sub>/C 증가에 따라 수소 수득은 감소하는 것을 볼 수 있지만, 이와 반대로 일산화탄소 수득량이 증가함에 따라 개질 효율이 증대하는 것이다. 이는 O<sub>2</sub>/C 증가에 따라 반응기 내 온도가 전체적으로 조금씩 상승하였기 때문이다. 또한 선정된 O<sub>2</sub>/C = 0.68, H<sub>2</sub>O/C = 2의 조건 하에서 GHSV 변화에 따른 개질 특성을 살펴보았다. GHSV = 12,500(/h)에 대비해 GHSV = 16,000(/h)인 경우에 개질 성능이 저감되는 것을 figure 5를 통해 확인할 수 있다. GHSV = 16,000(/h)인 경우에 개질 성능이 저감되는 것은 촉매 층에 반응물들의 체류 시간이 짧아져서 개질 반응이 효과적으로 이루어지지 않았기

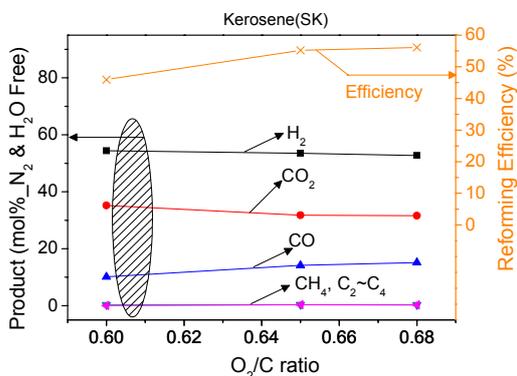


Fig. 4 Product distribution and reforming efficiency vs. O<sub>2</sub>/C molar ratio, GHSV = 12,500/h, H<sub>2</sub>O/C = 2

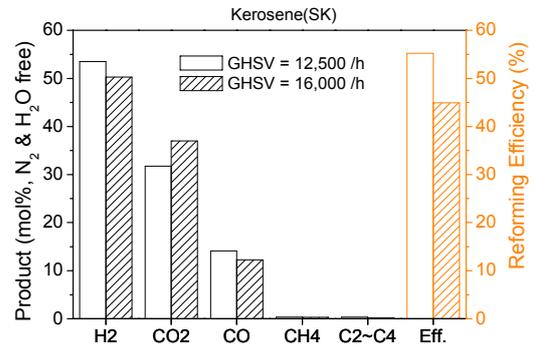


Fig. 5 Product distribution and reforming efficiency vs. GHSV, O<sub>2</sub>/C = 0.68, H<sub>2</sub>O/C = 2

때문이다. 이는 GHSV = 16,000(/h)인 경우의 개질 생성가스들을 살펴보면 알 수 있다. GHSV = 12,500(/h)에 대비해 GHSV = 16,000(/h)인 경우 상대적으로 수소 및 일산화탄소의 수득율이 감소되었으며, 이산화탄소 수득율이 증가한 것을 확인할 수 있다, 이는 자열개질 반응 중 상대적으로 반응 속도가 빠른 산소와 연료의 반응이 지배적으로 이루어지며, 반응 속도가 느린 수증기와 반응은 활발히 일어나지 못하기 때문에 이산화탄소 수득이 증대된 것이다.

반응 조건에 따른 개질 특성을 살펴본 후 GHSV = 12,500(/h), O<sub>2</sub>/C = 0.68, H<sub>2</sub>O/C = 2인 조건에서 자립형 1kW<sub>e</sub> 등유 개질기 운전을 시행하였다. 개질기 초기 안정화 단계를 지나 개질기 운전이 안정적으로 이루어질 때 촉매 층 내부 온도는 figure 6과 같다. 촉매 층 온도의 경우 촉매 전단부에서 연료와 산소의 반응으로 승온 후 서서히 감소하며 촉매 후단부에서 가장 낮은 온도를 보이는 것을 확인할 수 있다. 이것은 자열개질 반응 속에 포함된 부분산화 반응과 수증기 개질

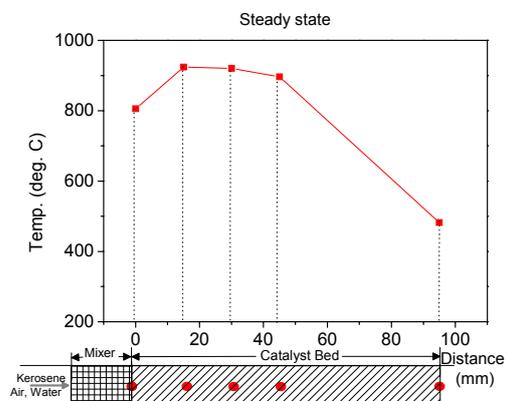


Fig. 6 Catalyst bed temperature profile in stable operation

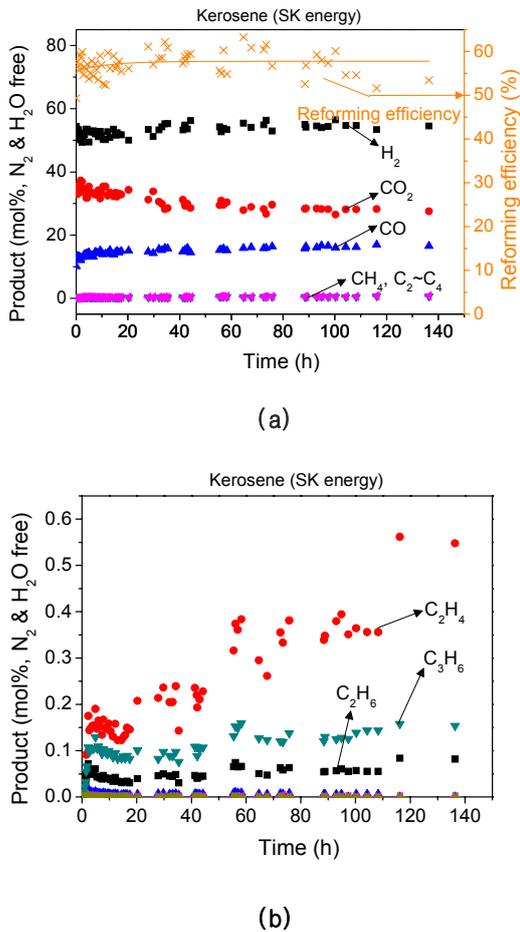


Fig. 7 Product distribution and reforming efficiency vs. operation time, GHSV = 12,500/h, O<sub>2</sub>/C = 0.68, H<sub>2</sub>O/C = 2

반응의 속도 차로 인한 것이다. 반응속도가 상대적으로 빠른 산소와 연료의 반응이 촉매전단부에서 활발히 발생하여 열에너지를 생성하며, 이를 통해 수증기 개질 반응이 진행되어 촉매 후단부 온도가 저감되는 것이다.

자립형 1kW<sub>e</sub> 등유개질기의 정상상태운전 시 생성되는 개질가스들은 figure 7과 같다. figure 7에서와 같이 수소 및 일산화탄소의 생성량이 140여 시간동안 일정하게 유지되면서 생성되는 것을 확인할 수 있으며, 140여 시간 동안 개질 성능 저감을 뚜렷이 살펴볼 수 없었다. 하지만, 저탄화수소들 중 탄소전구체인 에틸렌 생성량이 꾸준히 증대되는 것을 확인함으로써 여전히 탄소침적 현상이 점진적으로 진행될 것이라고 예측할 수 있다. 개질 효율 역시 55% 가량으로 유지되는 것을 알 수 있다. 이는 전기로에서 이행되어진 기초 실험에 대비해 다소 저감된 효율이다. 기초 실험의 경우 전기로를 통해 일정한 열량을 공급받아 촉매층 온도가 균일하게 유지된 상황이지만, 본 연구에서는 촉매 반응을 통해 생성된 열

량으로 개질 반응이 이루어지기 때문에 촉매층 전반에 균일한 반응 온도를 유지할 수 없었다. 따라서 반응 온도가 상대적으로 낮은 촉매 후단부의 경우 촉매 반응이 효과적으로 이루어질 수 없었기에 개질 효율이 저감된 것이다.

향후에는 개질 반응기 내 촉매층 온도를 균일하게 유지하는 방안과 탄소침적을 억제할 수 있는 연구가 진행되어야 할 것이다.

#### 4. 결론

본 연구에서는 선행되어진 액체 연료 개질 기초 실험을 바탕으로 SOFC 시스템을 위한 자립형 1kW<sub>e</sub> 등유 개질기를 제작·운영해 보았다. 자립형 개질기는 별도의 열량 공급 없이 자열 발생하는 열량으로 운전되었으며, 140여 시간동안 개질 성능 저감 현상을 살펴 볼 수 없었다. 개질 효율은 55% 가량으로 기초 실험에 대비해 다소 저감되었다. 또한 개질기 운전이 진행됨에 따라 탄소전구체인 에틸렌의 생성 양 역시 계속 증가하는 것을 확인함으로써 탄소침적이 진행되고 있다는 것을 예측할 수 있었다.

#### 후기

이 연구는 지식경제부 지원의 “5kW<sub>e</sub> 열병합 SOFC 발전시스템 개발” 과제와 에너지자원인력 양성사업 일부로 수행되었습니다. 또한 교육인적 자원부 BK21 과제의 지원으로 수행되었습니다. 연구비 지원에 감사드립니다.

#### References

- [1] S. Ahmed and M. Krumpelt, 2001, "Hydrogen from hydrocarbon fuels for fuel cell," *Int. J. Hydrogen Energy*, Vol. 26, pp. 291~301.
- [2] JM Bae, SK Lim, HJ Jee, JH Kim, YS Yoo, TH Lee, 2007, "Small stack performance of intermediate temperature-operating solid oxide fuel cells using stainless steel interconnects and anode-supported single cell," *J. Power Sources*, Vol. 172, pp. 100~107.
- [3] Inyong Kang, Joongmyeon Bae, Jongsung Hong, Sungkwang Lim, Shinku Lee, and Gyujong Bae, 2006, "Study on Startup Methodology and Steady-State Operation of Diesel Reformer to Produce Hydrogen", *KSME 2006 Spring Annual Meeting*, KSME06S Th14F014.